

ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER

Patent Number: JP6308759
Publication date: 1994-11-04
Inventor(s): KASUYA TAKASHIGE; others: 04
Applicant(s): CANON INC
Requested Patent: JP6308759
Application Number: JP19930116606 19930421
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08; G03G9/087
EC Classification:
Equivalents: JP3248025B2

Abstract

PURPOSE: To provide an electrostatic charge image developing toner to fix on a fixing roller without applying oil, having excellent releasing property with which high quality picture images are obt'd.
CONSTITUTION: This toner contains at least a coloring agent, polymerizable monomer, polymer and/or polymerizable monomer having a polar component, and polyalkylene and is directly obt'd. by suspension polymn. Features of this toner are (1) the amt. of polyalkylene is 10-40 pts.wt. to 100 pts.wt. of polymerizable monomer of the toner, and the proportion of polyalkylene in the surface component of the toner by XPS measurement is <5wt.%, and (2) the shape coefft. SF1 of 95-45% of the toner particles is >=110.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-308759

(43)公開日 平成6年(1994)11月4日

(51)IntCl⁵
G 0 3 G 9/08
9/087

識別記号

序

内

整

理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/ 08 3 6 5
3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全10頁)

(21)出願番号 特願平5-116606

(22)出願日 平成5年(1993)4月21日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 稲谷 貴重

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 中村 達哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 千葉 建彦

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57)【要約】

【目的】 定着ローラーにオイル塗布することなしに定着し經型性にも優れ、高品質の画像の得られる静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【構成】 少なくとも、着色剤、重合性単量体、極性成分を有する重合体及び/あるいは重合性単量体、及びボリアルキレンを含有し、懸濁重合法によって直接的に得られるトナーにおいて、①該ボリアルキレンの含有量がトナー重合性単量体100重量部に対し10~40重量部含有し、かつトナー表面成分比のXPS測定における該ボリアルキレンの存在比が5wt%未満であり、②該トナー粒子全体の9.5~15%の粒子の形状係数S.F.1が11.0以上であることを特徴とするものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、着色剤、重合性単量体、極性成分を有する重合体及び／あるいは重合性単量体、及びポリアルキレンを含有し、懸濁重合法によって直接的に得られるトナーにおいて、該ポリアルキレンの含有量がトナー重合性単量体100重量部に対し10～40重量部含有し、かつトナー表面成分比のXPS測定における該ポリアルキレンの存在比が5wt%未満であり、

該トナー粒子全体の95～45%の粒子の形状係数S_{F1}が11.0以上(5～5.5%の粒子の形状係数S_{F1}が1.10未満)、であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 該トナーの極性成分が、ポリエチステ樹脂でありかつトナー樹脂成分100重量部に対し、0.1～1.0重量部含有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該トナーのポリアルキレン成分のDSC法による融点が50～120°Cであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項4】 該トナーのポリアルキレン成分が、パラフィンワックスであることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電記録法、磁気記録法に用いられる静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法に用いるトナーとしては、一般に熱可塑性樹脂中に染・顔料からなる着色剤を溶融混合し、均一に分散した後、微粉砕装置、分級機により所望の粒径を有するトナーを製造してきた。

【0003】 この製造法はかなり優れたトナーを製造し得るが、ある種の制限、すなわちトナー用材料の選択範囲に制限がある。例えば樹脂着色剤分散体が十分に脆く、経済的に可能な製造装置で微粉砕し得るものでなければならぬ。ところがこういった要求を満たすために樹脂着色剤分散体を脆くすると、実際に高速で微粉砕した場合に形成された粒子の粒径範囲が広くなり易く、特に比較的大きな割合の微粒子がこれに含まれるという問題が生じる。更に、このように脆性的な高分子は、複写機等現像用に使用する際、更なる微粉砕しないには粉化を受けやすい。また、この方法では、着色剤等の固体微粒子を樹脂中へ完全に均一に分散することは困難であり、その分散の度合いによっては、カブリの増大、画像濃度の低下や混色性・透明性の不良の原因となるので、分散に注意を払わなければならぬ。また、破断面上に着色剤が露出することにより、現像特性の変動を引き起こす場合もある。

【0004】 一方、これら粉砕法によるトナーの問題点を克服するため、特公昭36-10231号、同43-10799号及び同51-14895号公報等により懸濁重合法によるトナーの製造方法が提案されている。懸濁重合法においては、重合性単量体、着色剤、重合開始剤さらに必要に応じて架橋剤、荷電制御剤、その他添加剤を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相、例えば水相中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得る。

【0005】 この方法は、粉砕工程が全く含まれないため、トナーに脆性が必要ではなく、軟質の材料を使用することができ、また、粒子表面への着色剤の露出等が生ぜず、均一な摩擦帶電性を有するという利点がある。また、分級工程の省略をも可能にするため、エネルギーの節約、時間の短縮、工程収率の向上等、コスト削減効果が大きい。

【0006】 更に近年、電子写真用フルカラー複写機等の画像形成装置が広く普及するに従い、その用途も多種多様に広がり、その画像品質への要求も厳しくなってきている。即ち、一般的の写真、カタログ等は地図の如き画像の複写では、微細な部分に至るまで、つぶれたり、とれたりすることなく、極めて微細且つ忠実に再現することが求められている。

【0007】 また、最近デジタルな画像信号を使用している電子写真用フルカラー複写機の如き画像形成装置では、潜像は一定電位のドットが集まって形成されており、ベタ部、ハーフトーン部およびライト部はドット密度を変えることによって表現されている。

【0008】 ところがドットに忠実にトナー粒子がのらず、ドットからトナー粒子がはみ出した状態では、デジタル潜像の黒部と白部のドット密度の比に対応するトナーパターンの階調性が得られないという問題がある。

【0009】 更に、画質を向上させる為に、ドットサイズを小さくして解像度を向上させる場合には、微小なドットから形成される潜像の再現性が更に困難になり、解像度及び特にハイライト部の階調性の悪い、シャープネスに欠けた画像となる傾向がある。

【0010】 上記要求に對しても、重合法によるトナーが注目されている。

【0011】 一方、近年、トナーの定着性においても、オフセットの防止等を達成しつつ、ウェイト時間が短く低消費電力で定着が可能であることが要求されている。

【0012】 更に、多様な複写ニーズに伴ない、フルカラー複写機が普及しているが、現在のフルカラートナーの定着方法においては、定着ローラーにオイル等の離型剤を塗布することにより、定着ローラーからのトナーの離型性を与えオフセットを防いでいる。しかしながら、

50 この様な離型剤を塗布した画像形成方法においては、以

下のような問題が生じていた。

【0013】即ち、オイル等の離型剤をローラーに塗布する現行の定着システムにおいては、基板本体の構成が複雑になることはもちろんのこと、このオイル塗布が定着ローラーの短寿命化を促進するという弊害がつきまとった。

【0014】従って、こうした問題に対して、オイル塗布を必要としない定着システムの確立と、それを達成するための新規トナーの開発にかかる期待は大なるものである。

【0015】上記の課題に対して、ワックス等の離型剤を含有させたトナーや、懸濁重合法トナーが提案されている。

【0016】先に述べたようにこの懸濁重合法トナーは、重合性単量体及び着色剤（更に必要に応じて、重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤及びその他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめ単量体組成物とした後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続相（例えば水相）中に適当な攪拌機を用いて分散し、同時に重合反応を行わせ、所望の粒径を有するトナー粒子としたものである。

【0017】即ち、この懸濁重合法では、水という極性の大きな分散媒中で単量体組成物の液滴を生成せしめるが、単量体組成物に含まれる成分のうち、極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在しやすく、一方、非極性の成分は表層部には存在しないという、いわゆるカバセル構造となる。そこで、この製法上の特徴を活用すれば、粉砕法等の他の製造法では使用することのできない低融点のワックスをトナー中に含有させることができるとなる。

【0018】懸濁重合法によるトナーは、以上の様な低融点のワックスの内包化により、耐ブロッキング性と低温定着という相反する性能を両立することが可能である。即ち、低融点ワックスはトナー中に内包化されていることにより、耐ブロッキング性能を低下させることなく、一方、低温で融解し得るワックスの存在によりトナー中の熱伝導性が向上し、その結果、低温定着が可能となる。また更に好ましいことは、定着時に溶融したワックスが離型剤としても働く。定着ローラーにオイル等の離型剤を塗布することなく、高温オフセットを防止することが可能となる。

【0019】しかしながら、近年の複写機の高速化、更には省エネルギー化に伴い、トナーの更なる低温定着性及び耐オフセット性が求められている。また、本発明者らは、この懸濁重合法トナー中に低温溶融のワックスを通常の混練・粉砕によるトナー製造方法では製造することが不可能なくらいワックス成分を多量に含有させると、ワックス成分のトナー表面における存在量が増加し、耐久における画質劣化を生じることを見出している。

【0020】更に、重合トナーの固有の問題として、從

来の懸濁重合法で得られるトナーは球状であり、高密度の現像像を有しており、初期画質は向上するものの、粉砕法によるトナーに比べ流動性付与の目的で添加している現像剤表面の外添剤の劣化、すなわちトナー表面への埋没が生じ現像性、転写性の低下に伴なう画質劣化を生じやすい。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の如き従来技術の問題点を解決した静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0022】即ち本発明の目的は、低温定着性、耐オフセット性に優れ、かつ、高画質（細線再現性、ハイライド階調性）であり、耐久特性に優れた静電荷像現像用トナーを提供することにある。

【0023】更に本発明の別の目的は、定着ローラーにオイル塗布することなしに定着し離型性にも優れ、高品質のフルカラーワイド像を入手することが出来る静電荷像現像用カラートナーを提供することにある。

【0024】

【課題を解決するための手段及び作用】上記の目的は、下記の本発明によって達成される。

【0025】すなわち、少なくとも、着色剤、重合性単量体、極性分子を有する重合体及び／あるいは、重合性単量体及びポリアルキレンを含有し、懸濁重合法によつて直接に得られるトナーにおいて、該ポリアルキレンの含有量が重合性単量体100重量部に対して10～40重量部含有し、かつトナー表面成分比のXPS測定における該ポリアルキレンの存在比が5wt%未満であり、該トナー粒子全体の9.5～45%の粒子の形状係数S.F.1が1.10以上（5～55%の粒子の形状係数S.F.1が1.10未満）、であることを特徴とする静電荷像現像用トナーによって達成される。

【0026】更に本発明の目的を達成するための好ましい構成としては、該トナーの極性成分がポリエスチル樹脂でありかつトナー樹脂成分100重量部に対し0.1～10重量部含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーであることが挙げられる。

【0027】また別の構成としては、該トナーに含有するポリアルキレン成分のDSC法による融点が50～120°Cであることが挙げられる。

【0028】更にまた別の構成としては、該トナー中に含有するポリアルキレン成分がパラフィンワックスであることが挙げられる。

【0029】以下、本発明を詳細に説明する。

【0030】本発明者等は、粉砕法トナーに比べ重合法によるトナーは、初期画質は向上するが、耐久における画質劣化、特にベタ画像による転写不良が生じることを見出した。これは、粉砕法に比べトナー表面積が小さく更には球形ということでキャリア、現像スリーブ、ブレード等による表面のダメージをうけやすいことに起因

5

するものと考えられる。すなわち、トナーに対して流動性を付与する目的で外添する外添剤が、トナー中へ埋没することに起因しており、ドラムへの付着力が増加し転写性を低下させていることに起因している。

【0031】本発明者等は、試験検討の結果、トナー粒子全体の本発明の割合で球形のトナー中に不定形のトナーを存在させることにより、良好な画質を維持しつつ、耐久によるベタ画像の転写不良を解決することを見い出した。

【0032】これは、ドラム上の付着力が球形のみで形成されたトナー層に比べ一部、不定形にすることによりトナー層のパッキング状態が変り、軽減するものと考えられる。

【0033】球状のトナーがより高画質を達成する理由としては、よりドラム上の潜像に対し忠実であり、より高密度現像が可能であることが挙げられる。本発明は、いかに球形における高密度現像性を損うことなくトナーに耐久性を付与するかを目的とし、検討されたものである。

【0034】本発明は、トナー粒子全体の5~55%の粒子の形状係数SF1が110未満であり、かつ粒子全体の9.5~45%の粒子の形状係数SF1が110以上であることを最大の特徴とする。

【0035】ここでいう粒子の形状係数SF1とは、

【0036】

【数1】

$$SF1 = \frac{(\text{最大長})^2}{\text{面積}} \times \frac{\pi}{4} \times 1000$$

で表わされ、粒子の歪み性を表わすものである。

【0037】SF1=100の場合は球形であり、SF1が110未満ではほぼ球形に近い形状をしている。SF1が110以上では、形状は横円状あるいは扁平状となる。

【0038】本発明においてトナー粒子のSF1が110未満のものが5%以下の場合は初期画質の向上が見られず、SF1が110未満のものが55%を超える場合は画質の耐久劣化を生じる。なお、本発明における形状係数SF1は、ニレコ社製LUXEXIIIにより画像処理を行って式より算出した。

【0039】本発明のより好ましくは、形状係数SF1が110未満のものが10~40%、110以上のものが90~60%であることが望ましい。

【0040】更に本発明のトナーの形状係数SF1の中心値は、1.45以下であることが望ましく、SF1の中心値が1.45を超える変形をさせると、初期画質の向上が妨げられる。より好ましくはSF1の中心値は、1.30以下である。

【0041】更には、本発明者等は、トナー表面に存在するポリアルキレン量が、耐久画質劣化に及ぼす影響が

6

大きく、その存在量がXPSの測定による成分組成比分析において該ポリアルキレンの存在比が5wt%未満であることが必要であることを見いだした。より好ましくは1wt%未満である。これは、耐久によりトナー表面に存在する外添剤が、前記のようにトナー中へ埋没する状態になったとき、該ポリアルキレン成分が表面に5wt%以上存在すると、トナー同士さらには、トナーとドラム表面、トナーとキャリアあるいはスリーブ表面との付着力が大きく、転写性、現像性の劣化を生じるからである。

【0042】一方、本発明は、本発明の目的の一つとしての低温定着性、オイル発布なしの定着、耐オフセット性を達成する構成として、該ポリアルキレンを重合性単量体100重量部に対して10~40重量部含有することを特徴としている。ポリアルキレン量が10重量部未満の場合は低温定着性、耐オフセット性が低下し、40重量部を超える場合はトナーのブロッキング性、現像性が劣化する。

【0043】本発明のXPSによるトナー表面の分析は、以下の測定装置、測定条件が例示できる。

【0044】(手法) X線光電子分光法(XPS)
(装置) VG社製ESCALAB5
(測定条件)

X線源 : MgK α ;
X線出力: 8kV, 20mA
アナライザーモード: constant analyzer
energy (CAE) mode pass
energy wide scan 50eV, narrow scan 20eV
分解能 : Ag 3d \pm FWHM=1.0eV
スリット: A4
真空度 : 1×10^{-9} Torr
橋樁補正: 中性炭素のC 1sピーク値を284.6eVにした。

【0045】更に本発明の特徴の一つは、少なくとも、極性成分を有する重合体及びあるいは、重合性単量体を含有し、懸滴重合法によって直接的にトナーを得ることにある。

【0046】本発明者らは上記構成でトナーを得ることにより含有したポリアルキレンを芯としたカプセル構造をとることを見い出した。

【0047】本発明の目的を達成する好ましい構成としては、上記極性成分がポリエチル樹脂でありかつトナー樹脂成分100重量部に対し0.1~10重量部含有することが挙げられる。

【0048】ここでポリエチル成分が0.1重量部未満の場合、カプセル構造が完全に保てず、得られたトナーは耐久性にやや劣るものとなる。一方、その含有量が10重量部を超える場合、ポリエチルと、トナー中に

7

含有するポリアルキレンとの相溶性の違いから、系が不安定化し、顔料分散性等に問題を生じる。ポリエステル成分のより好ましい含有量としては、トナー樹脂成分に対し0.5~5wt%である。

【0049】以上、上記した通り、本発明は、ポリアルキレンを多量に含有し、かつその表面存在量を規制しつつ粒子形状分布を規定することにより、初めて、定着性、耐オフセット性、高画質、耐久性に優れたトナーが得られるものである。

【0050】すなわち、ポリアルキレン量が本発明範囲外であると本発明の目的の一つである低温定着ならびにオイル燃耗することなく定着することは不可能であり、また更にはその表面存在量が本発明の範囲外である場合及び／あるいは、トナー粒子の形状係数が本発明の範囲外である場合、初期画質の向上ならびに耐久画質劣化防止は達成されないものである。

【0051】上記重合トナーに使用できる感性単量体としては、ステレン・ α -メチルステレン・ m -メチルステレン・ p -メチルステレン・ p -メトキシステレン・ p -エチルステレン等のステレン系単量体、アクリル酸メチル・アクリル酸エチル・アクリル酸 n -ブチル・アクリル酸イソブチル・アクリル酸 n -ブロピル・アクリル酸 n -オクチル・アクリル酸デシル・アクリル酸2-エチルヘキシル・アクリル酸ステアリル・アクリル酸2-クロロエチル・アクリル酸フェニル等のアクリル酸ステル類、メタクリル酸メチル・メタクリル酸エチル・メタクリル酸 n -ブロピル・メタクリル酸 n -オクチル・メタクリル酸イソブチル・メタクリル酸 n -オクチル・メタクリル酸ドデシル・メタクリル酸2-エチルヘキシル・メタクリル酸ステアリル・メタクリル酸フェニル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル類その他のアクリロニトリル・メタクリロニトリル・アクリラミド等の単量体が挙げられる。これらの単量体は単独、又は混合して使用し得る。上述の単量体の中でも、ステレン又はステレン誘導体を単独で、又は他の単量体と混合して使用することがトナーの現像特性及び耐久性の点から好ましい。

【0052】本発明は、感性成分を必須としている。上記単量体中に感性成分を含む構成としては、上記単量体中の感性成分を有する、単量体を含有するか、又は、下記に示す感性成分を含有する重合体を含有するかともしくは併用することが好ましい。

【0053】本発明に用いる単量体に含有する感性成分を有する重合体、重合体としては以下のものが挙げられる。

【0054】メタクリル酸ジメチルアミノエチル・メタクリル酸ジエチルアミノエチルなど含窒素単量体の重合体もしくはステレン・不飽和カルボン酸エステル等との共重合体、アクリロニトリル等のニトリル系単量体、塩

化ビニル等の含ハロゲン系単量体、アクリル酸・メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、その他不飽和二塩基酸・不飽和二塩基酸無水物、ニトロ系単量体等の重合体もしくはステレン系単量体等との共重合体、ポリエステル、エボキシ樹脂等が挙げられる。特にポリエチル樹脂を含有することが好ましくよりカッセル性が保たれる。これら、感性重合体・共重合体の添加量としてはトナー樹脂全量に対し、0.1~1.0重量部が好ましい。更に好ましくは0.5~5重量部である。

【0055】本発明で用いられる着色剤としては、公知のものが使用でき、例えば、C.I.ダイレクトレッド1、C.I.ダイレクトレッド4、C.I.アシッドレッド1、C.I.ベーシックレッド1、C.I.モーダントレッド30、C.I.ダイレクトブルー1、C.I.ダイレクトブルー2、C.I.アシッドブルー9、C.I.アシッドブルー15、C.I.ベーシックブルー3、C.I.ベーシックブルー5、C.I.モーダントブルー7、C.I.ダイレクトグリーン6、C.I.ベーシックグリーン4、C.I.ベーシックグリーン6等の染料、油船、カドミウムイエロー、ミネラルファントイエロー、ネーブルトイエロー、ナフトルトイエローS、ハンザイエローG、バーマネントトイエロー-NCG、タートラジンレーキ、モリブデンオレンジ、バーマネントオレンジGTR、ベンジンオレンジG、カドミウムレッド、バーマネントレッド4R、ウォッキングレッドカルシウム塩、ブリリアントカーミン3B、ファストパオレットB、メチルパオレットレーキ、柑青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、ピクタリアブルーレーキ、キナクリドン、ローダミンレーキ、フタロシアニンブルー、ファーストスカイブルー、ピグメントグリーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファイナライエローグリーンG等の顔料がある。本発明においては重合法を用いてトナーを得るが、着色剤の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疏水化処理を施しておいたほうが良い。特に、染料系は、重合阻害性を有しているものが多いので使用の際に注意を要する。染料系を表面処理する好ましい方法としては、あらかじめこれら染料の存在下に感性単量体を重合せしめる方法が挙げられ、得られた着色重合体を単量体体系に添加する。カラートナーとしては、ジスアゾ系黄色顔料、キナクリドン系マゼンタ顔料、フタロシアニン系シアン顔料から選択して用いることが望ましい。

【0056】トナーを磁性トナーとして用いる場合、磁性粉を含有せしめて良い。このような磁性粉としては、磁場の中に置かれて磁化される物質が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末若しくは、マグネトイド、フェライトなどの化合物がある。特に、本発明においては、重合法を用いてトナーを得るが、磁性体の持つ重合阻害性や水相移行性に注意を払う

必要があり、好ましくは、表面改質、例えば、重合阻害のない物質による疎水化処理を施しておいたほうが良い。

【0057】本発明で用いるポリアルキレンとしては、パラフィン類、オレフィン類等のワックスから選ばれるが、DSC法による融点が50～120℃であることが好ましく、更には含有量として重合性单量体100重量部に対して10～40重量部が好ましく、より好ましくは15～30重量部である。

【0058】本発明におけるDSC測定では、測定原理から、高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定することが好ましい。例えばバーキンエルマー社製のDSC-7が利用できる。測定法は、ASTM D 34 18-82に準じて行う。融点は、測定された最大吸熱ピークの温度とした。

【0059】本発明においては、トナーの帶電性を制御する目的でトナー材料中に荷電制御剤を添加しておくことが望ましい。これら荷電制御剤としては、公知のものうち、重合阻害性、水相移行性の殆ど無いものが用いられ、例えば正荷電制御剤としてニグロシン系染料・トリフォニルメント系染料・四級アモニウム塩・グアニジン誘導体・イミダゾール誘導体・アミン系及びポリアミン系化合物等が挙げられ、負荷電制御剤としては、含金属サリチル酸系化合物・含金属ノアゾ系染料化合物・尿素誘導体・ステレン-アクリル酸共重合体・ステレン-メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0060】これら荷電制御剤の添加量としては、0.1～10重量%が好ましい。

【0061】重合開始剤としては、いずれか適当な重合開始剤、例えば、2, 2'-アゾビズ(2, 4-ジエチルパレノニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチニトリル、1, 1'-アゾビズ(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルパレノニトリル、アノビスイソブチロニトリル等のアソ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジソブロピルペルオキシカーボネート、クエンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド等の過酸化物系重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、重合性单量体の0.5～20重量%の添加量が好ましく、単独で、又は併用しても良い。

【0062】また、本発明では、分子量をコントロールするために、公知の架橋剤、連鎖移動剤を添加しても良く、好ましい添加量としては、0.001～15重量%である。

【0063】各種トナー特性付与を目的とした添加剤としては、トナー中に、あるいはトナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、

電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、たとえば、以下のようなものが用いられる。

【0064】1) 流動性付与剤：金属酸化物(酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタンなど)・フッ化カーボンなど。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0065】2) 研磨剤：金属酸化物(チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化クロムなど)・窒化物(窒化ケイ素など)・炭化物(炭化ケイ素など)・金属塗(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)。

【0066】3) 滑剤：フッ素系樹脂粉末(フッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなど)・脂肪酸金属塗(ステアリン酸塗、ステアリン酸カルシウムなど)など。

【0067】4) 荷電制御剤粒子：金属酸化物(酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなど)など。

【0068】これららの添加剂は、トナー粒子100重量部に対し、0.1～10重量部が用いられ、好ましくは、0.1～5重量部が用いられる。これらら添加剂は、単独で用いても、又、複数併用しても良い。

【0069】本発明において用いられる分散媒には、いずれか適当な安定化剤を使用する。例えば、無機化合物として、リン酸三カルシウム・リン酸マグネシウム・リン酸アルミニウム・リン酸亜鉛、炭酸カルシウム・炭酸マグネシウム・水酸化カルシウム・水酸化マグネシウム

30)・水酸化アルミニウム・メタケイ酸カルシウム・硫酸カルシウム・硫酸バリウム・ペントナイト・シリカ・アルミナ等が挙げられる。有機化合物として、ゼラチン・メチセルロース・メチルヒドロキシプロピルセルロース・エチルヒドロキシプロピルセルロースのナトリウム塩・ポリアクリル酸及びその塩・デンプン等を水相に分散させて使用できる。これら安定化剤は、重合性单量体100重量部に対して、0.2～20重量部を使用することが好ましい。

【0070】これら安定化剤の中で、無機化合物を用いる場合、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい粒子を得るために、分散媒中にて該無機化合物を生成させても良い。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高搅拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合すると良い。

【0071】また、これら安定化剤の微細な分散のために、0.001～0.1重量部の界面活性剤を使用してもよい。これは上記分散安定化剤の所期の作用を促進するものであり、その具体例としては、ドデシルベンゼン硫酸ナトリウム・テトラデシル硫酸ナトリウム・ベントデシル硫酸ナトリウム・オクチル硫酸ナトリウム・

オレイン酸ナトリウム・ラウリル酸ナトリウム・ステアリン酸カリウム・オレイン酸カルシウム等が挙げられる。

【0072】本発明で用いられる重合トナーは以下の如き方法にて得られる。即ち、重合性単量体中に離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機等によって均一に溶解又は分散せしめた単量体系を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー・ホモジナイザー等により分散せしめる。好ましくは単量体液滴が所望のトナー粒子のサイズ、一般に30μm以下の粒径を有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子形状が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50～90℃の温度に設定して重合を行う。また、重合反応後半に昇温しても良く、更に、トナー定着時の臭いの原因等となる未反応の重合性単量体、副生成物等を除去するために反応後半、又は、反応終了後に一部水系媒体を留しても良い。反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄・漂過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部にたいして水300～3000重量部*

モノマー:	ステレン	1650g
	ループチルアクリレート	350g
着色剤:	銅フタロシアニン顔料	100g
荷電制御剤:	ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	20g
極性レジン:	ポリエステル	80g
離型剤:	パラフィンワックス (融点70℃)	600g

【0078】上記处方を60℃に加温し、アトライター（三井化学工業（株）製）を用いて、2000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アソビソ（2, 4-ジメチルパレロニトリル）100gを溶解し、重合性単量体組成物を調整した。前記、水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、70℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサー（特殊機械工業（株）製）にて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、バドル機拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。

【0079】この時の形状係数は、ほぼ60%の粒子がSF1 110未満であり、その中心値が109であった。粒度は重量平均粒径7.2μmであった。

【0080】この重合が終了した懸濁液を70℃に温度を下げ、高速剪断分散できる分散機に投入し、形状変形処理を行った。変形処理後は、その懸濁液を急冷した。このときの形状係数は、SF1 110未満が粒子全体の20%であり、SF1 110以上のものが残り80%を占めるものであった。尚、SF1の中心値は124であった。

【0081】この後、冷却し、塩酸を加えリン酸カルシ

*を分散媒として使用するのが好ましい。

【0073】本発明において、トナー粒子の変形は、重合終了後、トナー樹脂のDSCによる吸熱ピークのオンセット温度以上の温度において衝撃力を与えることにより容易に行なうことができる。

【0074】装置としては、既知の分散機、攪拌機、表面改質装置が挙げられる。

【0075】また、本発明のトナー粒子形状の割合を満たすのであればいかなる方法でも可能であり、変形させた粒子と、処理しない粒子を混合して本発明の形状の割合を満足するようにしてもかまわない。

【0076】

【実施例】

実施例1

イオン交換水7100gに、0.1M-Na₃PO₄水溶液4500gを投入し、70℃に加温した後、TK式ホモミキサー（特殊機械工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液68gを徐々に添加し、Ca²⁺(PO₄)₂を含む水系媒体を得た。

【0077】一方、

【0078】一方、

モノマー:	ステレン	1650g
	ループチルアクリレート	350g
着色剤:	銅フタロシアニン顔料	100g
荷電制御剤:	ジ-tert-ブチルサリチル酸金属化合物	20g
極性レジン:	ポリエステル	80g
離型剤:	パラフィンワックス (融点70℃)	600g

ウムを溶解させた後、ろ過、水洗乾燥をして、着色懸濁粒子を得た。更に、BET法による比表面積が、2.00m²/gである疎水性シリカ0.8重量部を外添し、懸濁重合トナーを得た。このトナー5重量部に対し、アクリルコートされたフェライトキャリア9.5重量部を混合し、現像剤とした。尚、トナーの表面のパラフィンワックスの存在比は、XPS測定の結果、3.1wt%であった。

【0082】この現像剤及びトナーを市販のコピーモデルであるCLC500（ヤマノン（株）製）の改造機に入れ耐久評価を行った。尚、定着装置はオイル墜布機能のないFF系のローラーを使用した。また、プロセススピードは、140mm/secとした。耐久20,000枚においても画質、速度共に安定したものとなった。初期画質についても優れたものであった。結果を表1、表2に示す。

【0083】比較例1

実施例1の形状変形処理をせずにトナー化したものを実施例1同様に評価をしたところ、耐久20,000枚付近より画質の低下を生じるようになった。結果を表1、表2に示す。

【0084】実施例2～3、比較例2

実施例1と比較例1のトナーを混合し、表1、表2に示す形状係数S F 1を有するトナーを得た。これらトナーを実施例1と同様評価した。その結果についても表1、表2に示す。

【0085】比較例3

実施例1と同様の樹脂組成で粉砕法によりトナーの作製を試みたがパラフィンの含有量が多いため、粉砕物が得られなかつた。

【0086】そこでパラフィンワックスを樹脂成分に対して5重量部加えトナーを得た。このときS F 1 110 %以上は90%の存在比でありその中心値は150%であった。評価の結果、耐久において画質の維持はするものの、初期画質はやや劣るものであった。結果を表1、表2に示す。

【0087】実施例4

実施例1の極性成分ポリエステル樹脂に対してステレンーアクリル酸共重合体($A_v = 25$)を代替し、懸濁重合トナーを得た。その後実施例1同様に真形化処理し、表1、表2に示す物性値のトナーを得、評価した。その結果、画質の耐久性は、良好であった。また、定着性も

良好であった。

【0088】比較例4

実施例1のパラフィンワックス含有量30重量部を5重量部にして同様にトナーを得た。その物性値は表1、表2に示す。評価の結果、画質の耐久性は良好であったが、非オフセット領域が狭くオフセットが発生した。

【0089】比較例5

実施例1のパラフィンワックスに対して低分子量ポリオレフィン(m.p. 124°C)含有量11重量部にして同様にトナーを得た。その物性値は表1、表2に示す。評価の結果、画質の耐久性は良好であったが、低温定着性に劣るものであった。

【0090】比較例6

実施例1から極性成分ポリエステル樹脂を除く系で、実施例1同様にトナーを得た。物性は表1、表2に示される通りだが、XPS測定におけるパラフィンワックスのトナー表面の存在量は7.5 wt%であった。画質評価の結果、10,000枚において画質の劣化を生じた。

【0091】

【表1】

	形状係数SF1		屈性成分		ポリアルキレン種 (mp.°C)	含有量 (重量部)	トナー表面における ポリアルキレン量 (OxPs) (wt %)
	110% 以上比率 中心値	125	種	含有量 (重量部)			
実施例1	80	125	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
実施例2	70	119	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
実施例3	60	112	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
実施例4	70	120	スチレン-アクリル酸共重合体	4	パラフィンワックス (70)	30	4.7
比較例1	40	109	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
比較例2	44	105	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	30	3.1
比較例3	90	150	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	5	4.3
比較例4	80	124	ポリエステル	4	パラフィンワックス (70)	5	0.5
比較例5	80	123	ポリエステル	4	低分子量ポリオレフィン ワックス (124)	11	4.9
比較例6	80	123	-	-	パラフィンワックス (70)	30	7.5

【表2】

【0092】

初期	画質評価				定着性評価 オイル塗布なしの定着性 (耐オフセット性)	
	耐久枚数					
	2000	10,000	20,000			
実施例1	○	○	○	○	良	
実施例2	○	○	○	○	良	
実施例3	◎	◎	○	○	良	
実施例4	○	○	○	○△	良	
比較例1	◎	△	×	—	良	
比較例2	◎	△	×	—	良	
比較例3	△	△	△	△	不良 (オフセット発生)	
比較例4	◎	○	○	○	不良 (オフセット発生)	
比較例5	○	○△	○△	○△	良 (低温定着性×)	
比較例6	○	○△	△	△	良	

【0093】

優れ、耐久中、高品質の画像を安定して得ることができ

【発明の効果】本発明によれば、定着ローラーにオイル 30 る。

塗布することなしに定着し離型性、耐オフセット性にも

フロントページの続き

(72)発明者 鶴葉 功二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 石山 孝雄

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内